

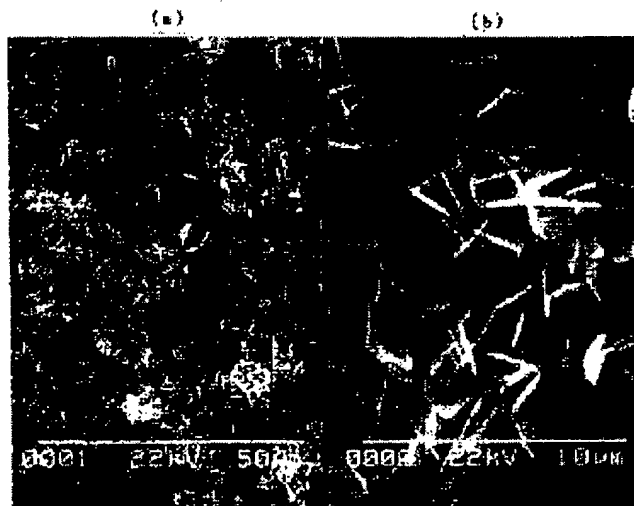
POROUS BOEHMITE MOLDING AND POROUS ALUMINA MOLDING

Patent number: JP2003238150
Publication date: 2003-08-27
Inventor: MITSUNAKA HIROFUMI; KIDO KENJI; KIKATA HIROKAZU
Applicant: KAWAI SEKKAI KOGYO KK
Classification:
- international: C01F7/44; C04B38/02
- european:
Application number: JP20020040989 20020219
Priority number(s):

Abstract of JP2003238150

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous boehmite molding having low specific gravity, and good strength and used for a variety of usages, and a porous alumina molding manufactured by firing the boehmite molding.

SOLUTION: The porous boehmite molding is manufactured by the hydrothermal processing at 140 deg.C to less than 350 deg.C of a mixture consisting of aluminium hydroxide, a reaction accelerator and water. In the porous boehmite molding, plate boehmite crystals or needle boehmite crystals form connected crystal structures, which communicate each other to form continuous pores. The porous boehmite molding may have porosity of 65% or more and bending strength (JIS R 1601) of 400 N/cm² or more, or specific gravity of 1 or less and bending strength (JIS R 1601) of 400 N/cm² or more. The porous alumina molding is manufactured by firing the porous boehmite molding.



BEST AVAILABLE COPY

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-238150
(P2003-238150A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 F 7/44		C 0 1 F 7/44	Z 4 G 0 1 9
C 0 4 B 38/02		C 0 4 B 38/02	K 4 G 0 7 6

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-40989 (P2002-40989)

(22) 出願日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(71) 出願人 591051335

河合石灰工業株式会社

岐阜県大垣市赤坂町2093番地

(72) 発明者 満仲 宏文

岐阜県大垣市赤坂町2093番地 河合石灰工業株式会社内

(72) 発明者 木戸 健二

岐阜県大垣市赤坂町2093番地 河合石灰工業株式会社内

(74) 代理人 100109597

弁理士 西尾 章

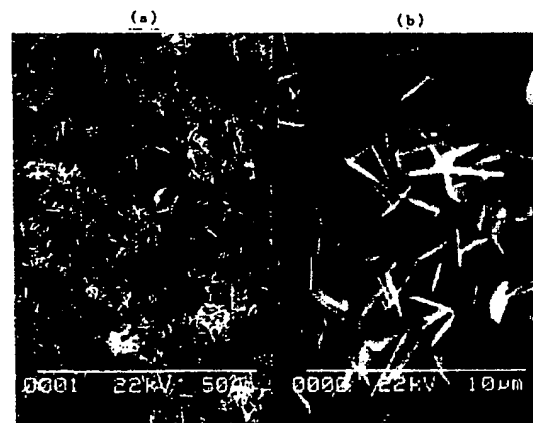
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質ペーマイト成形体及び多孔質アルミナ成形体

(57) 【要約】

【課題】 多孔質、低嵩比重でありながら強度に優れ、様々な用途に適用できる多孔質ペーマイト成形体及びこれを焼成して得られる多孔質アルミナ成形体を提供すること。

【解決手段】 多孔質ペーマイト成形体は、水酸化アルミニウムと反応促進剤と水とからなる混合物を140℃～350℃未満で水熱処理して得ることができる。該多孔質ペーマイト成形体は、板状又は針状のペーマイト結晶が、連晶構造をとり、これらが繋がり合って連続気孔を形成する。該多孔質ペーマイト成形体は、気孔率が65%以上であって、かつ曲げ強さ (JIS R 1601) が400N/cm²以上であっても、嵩比重が1未満であって、かつ曲げ強さ (JIS R 1601) が400N/cm²以上であっても良い。多孔質アルミナ成形体は、上記多孔質ペーマイト成形体を焼成して得られる。



(2) 003-238150 (P2003-pi50)

【特許請求の範囲】

【請求項1】水酸化アルミニウムと反応促進剤と水とからなる混合物を140℃～350℃未満で水熱処理して得られる多孔質ベーマイト成形体。

【請求項2】前記混合物を所望の形状の容器に充填後、水熱処理して得られる請求項1記載の多孔質ベーマイト成形体。

【請求項3】前記混合物を所望の形状にプレス成形後、水熱処理して得られる請求項1記載の多孔質ベーマイト成形体。

【請求項4】水酸化アルミニウムの粉末をプレス成形後、反応促進剤の水溶液に含浸させた後、水熱処理して得られる請求項1記載の多孔質ベーマイト成形体。

【請求項5】前記混合物に増粘剤を添加し、水熱処理して得られる請求項1～請求項4のいずれか1項記載の多孔質ベーマイト成形体。

【請求項6】水酸化アルミニウムの平均粒径が、2μm以上である請求項1～請求項5のいずれか1項記載の多孔質ベーマイト成形体。

【請求項7】反応促進剤が、ナトリウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、マグネシウムの各々の水酸化物、酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、磷酸塩、酢酸塩、有機酸塩のいずれかから選ばれた少なくとも一種である請求項1～請求項6のいずれか1項記載の多孔質ベーマイト成形体。

【請求項8】反応促進剤の添加量が、水酸化アルミニウムに対して0.01～50モル%である請求項1～請求項7のいずれか1項記載の多孔質ベーマイト成形体。

【請求項9】板状又は針状のベーマイト結晶が、連晶構造をとり、これらが繋がり合って連続気孔を形成する請求項1～請求項8のいずれか1項記載の多孔質ベーマイト成形体。

【請求項10】気孔率が65%以上であって、かつ曲げ強さ(JIS R 1601)が400N/cm²以上である請求項1～請求項9のいずれか1項記載の多孔質ベーマイト成形体。

【請求項11】嵩比重が1未満であって、かつ曲げ強さ(JIS R 1601)が400N/cm²以上である請求項1～請求項10のいずれか1項記載の多孔質ベーマイト成形体。

【請求項12】請求項1～請求項11のいずれか1項記載の多孔質ベーマイト成形体を焼成して得られる多孔質アルミナ成形体。

【請求項13】気孔率が65%以上であって、かつ曲げ強さ(JIS R 1601)が400N/cm²以上である多孔質ベーマイト成形体。

【請求項14】嵩比重が1未満であって、かつ曲げ強さ(JIS R 1601)が400N/cm²以上である請求項13記載の多孔質ベーマイト成形体。

【請求項15】請求項13又は請求項14記載の多孔質

ベーマイト成形体を焼成して得られる多孔質アルミナ成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ベーマイト成形体及びアルミナ成形体に関し、詳細には、多孔質、低嵩比重で高強度を有し、フィルター、触媒、触媒担体、易加工性セラミックス、摺動部材、蒸散剤などに好適な多孔質ベーマイト成形体及び多孔質アルミナ成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、AlO(OH)で示されるベーマイトは、粉末の状態で、プラスチック、ゴム等のフィルター、触媒担体、製紙用充填剤、塗料用顔料、アルミナの原料などとして用いられるのが一般的であった。

【0003】一方、ベーマイトを成形しても強度の点で不十分なため、これまで成形体として用いられることはほとんどなかったが、特開昭58-145618号公報には100℃以上の温度で処理することによりベーマイトを形成するアルミニウム含有化合物の少なくとも2種以上を水熱処理して得られるベーマイト成形体について記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭58-145618号公報に記載のベーマイト成形体は、高強度で低嵩比重であるというものの、嵩比重は1以上であり、成形体としての実用に供するためには更に高強度で軽量なベーマイト成形体が望まれる。また、特開昭58-145618号公報には、ベーマイト成形体を焼成して得られるγ-アルミナ成形体がフィルター、触媒、触媒担体などに用い得ることについて記載されるものの、ベーマイト成形体自体が多孔質でフィルターなどとして用い得ることは明らかでなく、アルミナに焼成しなくとも多孔質、低嵩比重で強度に優れ、フィルターなどに用い得るベーマイト成形体の出現が望まれる。

【0005】そこで、本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、多孔質、低嵩比重でありながら高強度で、様々な用途に適用できる多孔質ベーマイト成形体及びこれを焼成して得られる多孔質アルミナ成形体を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ね、ベーマイトの連晶構造に注目して本発明に想到した。すなわち、本発明の多孔質ベーマイト成形体は、水酸化アルミニウムと反応促進剤と水とからなる混合物を140℃～350℃未満で水熱処理して得ることができる。多孔質ベーマイト成形体は、前記混合物を所望の形状の容器に充填後、水熱処理しても、前記混合物を所望の形状にプレス成形後、水熱処理しても、あるいは水酸化アルミニウムの粉末をプレ

(3) 003-238150 (P2003-H1y50)

ス成形後、反応促進剤の水溶液に含浸させた後、水熱処理しても得られる。また、前記混合物に増粘剤を添加しても良い。なお、ここで水酸化アルミニウムと反応促進剤と水の混合物とは、これらを単に混ぜ合わせる場合のみならず、水酸化アルミニウムの粉末のプレス成形物に反応促進剤の水溶液を含浸させる場合をも包含する。

【0007】また、水酸化アルミニウムの平均粒径は、 $2\mu\text{m}$ 以上が好ましく、反応促進剤はナトリウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、マグネシウムの各々の水酸化物、酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、酢酸塩、有機酸塩のいずれかから選ばれた少なくとも一種が好ましい。反応促進剤の添加量は、水酸化アルミニウムに対して0.01～50モル%が好ましい。

【0008】また、多孔質ベーマイト成形体は、板状又は針状のベーマイト結晶が、連晶構造をとり繋がり合っ て連続気孔を形成する。また、本発明の多孔質ベーマイト成形体は、気孔率が65%以上であって、曲げ強さ(JIS R 1601)が $400\text{N}/\text{cm}^2$ 以上、嵩比重が1未満であって、かつ曲げ強さ(JIS R 1601)が $400\text{N}/\text{cm}^2$ 以上、あるいは気孔率が65%以上で嵩比重が1未満であって、かつ曲げ強さ(JIS R 1601)が $400\text{N}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。

【0009】また、本発明は、上記の各発明の多孔質ベーマイト成形体を焼成して得られる多孔質アルミナ成形体に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の多孔質ベーマイト成形体は、水酸化アルミニウムと反応促進剤と水の混合物を水熱処理することにより得ることができる。水酸化アルミニウムは、特に限定されず、アルマイト製造時などに生じた廃棄物として処理されるものを用いることもできる。また、水酸化アルミニウムの平均粒径も特に限定されないが、 $2\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5\sim 10\mu\text{m}$ がより好ましい。平均粒径が $2\mu\text{m}$ 未満では、十分に多孔質、低嵩比重で高強度の多孔質ベーマイト成形体を得られ難いからである。

【0011】反応促進剤は、ナトリウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウムなどのアルカリ金属又はアルカリ土類金属あるいはマグネシウムの水酸化物、酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、酢酸塩、ギ酸塩などの有機酸塩などから選ばれた一種以上を用いることができる。これらの中でも、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の場合、水酸化物が好ましく、特に水酸化ナトリウムが好ましい。マグネシウムの場合は、硫酸マグネシウムが好ましい。また、マグネシウムを用いる場合は、針状の結晶からなる多孔質ベーマイト成形体を得られ、他の場合は板状の結晶からなる多孔質ベーマイト成形体を得られる。

【0012】反応促進剤の添加量は、水酸化アルミニウ

ムに対して0.01～50モル%が好ましく、より好ましくは0.08～20モル%で、最も好ましくは1～10モル%である。0.01モル%より少ないとベーマイトが十分なアスペクト比を備えた板状あるいは針状の結晶にならないため、結晶同士の繋がり合いが弱くなり十分な強度を得られないからであり、50モル%より多いとコスト面で好ましくなく、また不純物が多くなるからである。

【0013】水熱処理は、オートクレーブなどの加圧容器を用いて $140^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ 未満、より好ましくは $150^\circ\text{C}\sim 220^\circ\text{C}$ で行う。反応時間は、1～50時間で行うことができるが、好ましくは1～10時間である。1時間より短いと水熱反応によりベーマイトの結晶が十分に生成しないからであり、50時間を超えてまで水熱反応することはなく、エネルギーの無駄となるからである。

【0014】本発明の多孔質ベーマイト成形体は、様々な態様で水熱処理に供することができる。すなわち、水酸化アルミニウムと反応促進剤と水を混合後、所望の形状の容器に充填し、そのまま水熱処理することも、これらを加圧成形機などで所望の形状にプレス成形した後、水熱処理することも、あるいは粉状の水酸化アルミニウムを所望の形状に加圧成形機などでプレス成形した後、反応促進剤の水溶液を十分に含浸させ、水熱処理することもできる。また、水酸化アルミニウムと反応促進剤と水とからなる混合物に増粘剤を添加して水熱処理し、多孔質ベーマイト成形体を製造することもできる。これにより、大きな粒径の水酸化アルミニウムも均一に分散させることができ、より多孔質、低嵩比重で高強度の多孔質ベーマイト成形体を得られ易くなるからである。増粘剤としては特に限定はなく、一般に用いられるポリビニルアルコール、メチルセルロース、アラビアゴム、ケイソウ土、ベントナイト、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリアクリル酸エステル、ローカストビーンガムなどを挙げることができるが、酸性が強くなると水熱反応が阻害され易くなるため、弱酸性～アルカリ性のものが好ましく、特にポリアクリル酸エステル(エマルジョン)は、ベーマイト結晶の成長が促進され、強度の向上、気孔率の向上に寄与し得るのでより好ましく用いることができる。なお、上記でいう容器は、金型をも包含するものである。

【0015】本発明の多孔質ベーマイト成形体が、多孔質、低嵩比重で高い強度を維持できるのは、板状あるいは針状のベーマイトの結晶が連晶構造を形成し繋がり合うことによるものと推測される。また、連続気孔が形成されるので極めて多孔質で、ガス透過性に卓越し、以下の様々な用途、とりわけ可及的に多孔質であることが要求される用途に好適に供し得ると同時に焼成しなくても極めて多孔質な成形体となるためエネルギーの節減をも図ることができる。また、従来からある多孔体のように

(4) 003-238150 (P2003-pht50)

粒状や塊状ではなく、板状又は針状であるため、比表面積も高い。従って、本発明の多孔質ベーマイト成形体は、特に、フィルター、酸素センサー隔壁、易加工性セラミックス、触媒、触媒担体、摺動部材（ワックスなどを含浸させる）、芳香剤など蒸散剤、水素吸蔵部材、内装材、耐火被覆材などに好適に用いることができる。

【0016】また、本発明の多孔質ベーマイト成形体を焼成して多孔質なアルミナ成形体（ γ 、 δ 、 θ 等の遷移アルミナ及び α -アルミナ）を製造することもできる。焼成は、通常、遷移アルミナは550℃以上、 α -アルミナは1500℃以上で行う。本発明の多孔質アルミナ成形体は、従来のように増粘剤を加えなくとも製造することできるので、脱脂工程が不要でより簡易にアルミナ成形体を製造できる。また、原料物質のベーマイト成形体自体が板状又は針状の連晶構造で多孔質であるため、焼成して得られるアルミナ成形体は極めて多孔質で、上記の多孔質ベーマイト成形体と同様の様々な用途に供することができる。

【0017】

【実施例】次いで、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0018】〔実施例1～実施例5〕水酸化アルミニウムと反応促進剤と水を表1に示す所定量取り、よく混合後、所望の形状の容器に充填し、オートクレーブを用いて170℃、圧力10kg/cm²の飽和水蒸気下で10時間反応させた。反応後、オートクレーブを放冷し、成形体を取り出し水洗・乾燥することにより目的の多孔質ベーマイト成形体を得た（X線回折により同定）。なお、以下の実施例も含めいずれの実施例においても、水酸化アルミニウムは平均粒径8 μ mのものをを用いた。ただし、実施例5のみ、0.8 μ mのものと8 μ mのものを半量ずつ混ぜて用いた。また、反応促進剤の添加量は水酸化アルミニウムに対するモル%、水の添加量は水酸化アルミニウムに対する重量%である。

【0019】〔実施例6〕水酸化アルミニウムと反応促進剤と水を表1に示す所定量取り、よく混合後、所望の

形状にプレス成形した後、脱型し、オートクレーブを用いて170℃、圧力10kg/cm²の飽和水蒸気下で10時間反応させた。反応後、オートクレーブを放冷し、成形体を取り出し水洗・乾燥することにより目的の多孔質ベーマイト成形体を得た。

【0020】〔実施例7〕水酸化アルミニウムの粉体を表1に示す所定量だけ容器に取り、これを反応促進剤の水溶液の入った所望の形状の容器に充填し、オートクレーブを用いて170℃、圧力10kg/cm²の飽和水蒸気下で10時間反応させた。反応後、オートクレーブを放冷し、成形体を取り出し水洗・乾燥することにより目的の多孔質ベーマイト成形体を得た。

【0021】また、上記の各実施例で得られた多孔質ベーマイト成形体を650℃で3時間焼成することにより多孔質アルミナ成形体を得ることができた。

【0022】各実施例で得られた多孔質ベーマイト成形体について、気孔率、嵩比重、曲げ強さ（JIS R 1601）及び実施例1～実施例2については圧縮強さ（JIS R 1608）を測定した。その結果、表1に示したように、いずれの多孔質ベーマイト成形体も気孔率は65%以上で、極めて多孔質であった。また、嵩比重は1未満で極めて軽量であった。一方、曲げ強さと圧縮強さは、いずれも高く、粉落ちも一切なく、例えばフィルターなどの実用に供するに十分な強度を備えていた。

【0023】また、図1（a）、（b）は実施例1の電顕写真像を示し、図2（a）、（b）は実施例4の電顕写真像を示したものである。これらの電顕写真像から、多孔質ベーマイト成形体は、ベーマイト結晶が絡み合っており連晶構造をとり、連続気孔を有することが分かる。

【0024】また、各実施例で得られた多孔質ベーマイト成形体を焼成して得られたアルミナも、多孔質、低嵩比重で高強度であった。

【0025】

【表1】

	Al (OH) ₃ 添加量 (g)	反応促進剤 種類 添加量	水	嵩比重	気孔率 (%)	曲げ強さ	圧縮強さ
実施例1	36.2	Na (OH) 5.9	50	0.87	71.3	1623 (165.6)	3058 (312)
実施例2	30.4	Na (OH) 7.8	70	0.73	75.8	1463 (149.3)	2793 (285)
実施例3	40.8	Ca (OH) ₂ 1.0	50	0.98	76.5	498 (50.8)	—
実施例4	33.3	Mg SO ₄ 2.5	60	0.80	73.4	734 (75.2)	—
実施例5	25.0	Na (OH) 7.8	90	0.60	80.2	527 (53.8)	—
実施例6	26.2	Na (OH) 7.8	70	0.63	79.1	1274 (130.0)	—
実施例7	39.9	Ca (OH) ₂ 3.2	150	0.96	68.2	490 (50.0)	—

嵩比重: g/cm³ 曲げ強さ: N/cm² (括弧内は kgf/cm²)
圧縮強さ: kPa (括弧内は kgf/cm²)

【0026】

【発明の効果】本発明は、以下の効果を奏する。本発明

の多孔質ベーマイト成形体は、多孔質、低嵩比重でありながら、強度にも優れるため、特に多孔質であることが

(5) 003-238150 (P2003-`50

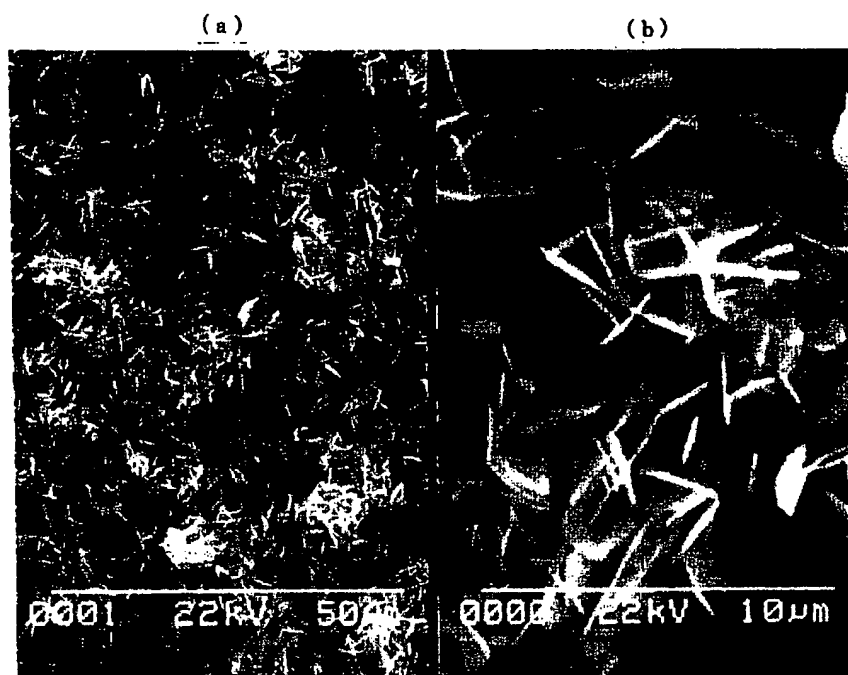
要求されるフィルターなどにおいて、軽量で取り扱い易く、丈夫な製品の製造に供することができる。また、焼成してアルミナにしろくとも十分に多孔質であるため、簡便かつ安価にフィルターなどの製造に供することができる。更に、簡易に製造できる極めて多孔質なアルミナを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a) 実施例1の多孔質ベーマイト成形体の電顕写真真像である。(b) (a)で示した多孔質ベーマイト成形体を拡大した電顕写真真像である。

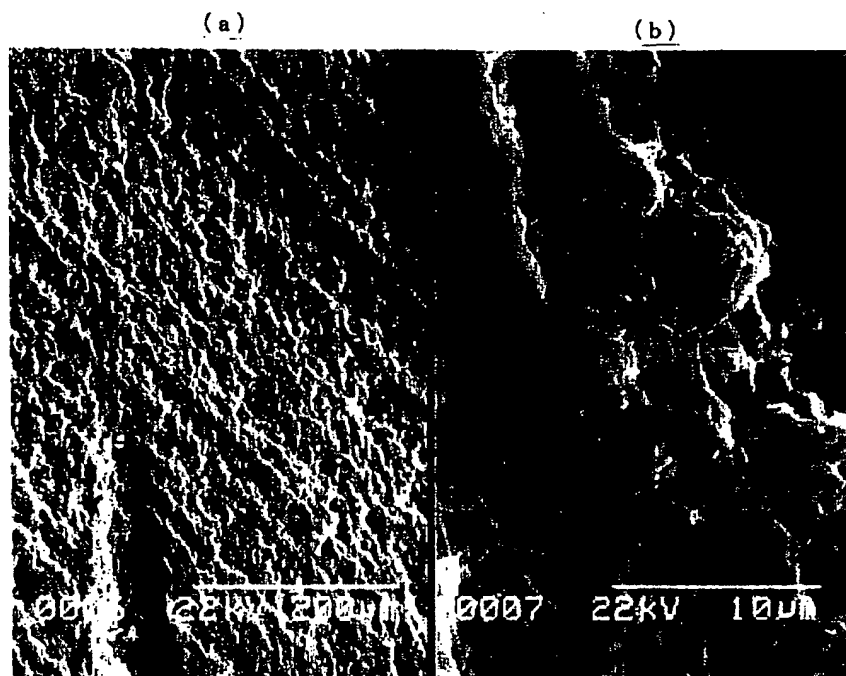
【図2】(a) 実施例4の多孔質ベーマイト成形体の電顕写真真像である。(b) (a)で示した多孔質ベーマイト成形体を拡大した電顕写真真像である。

【図1】



!(6) 003-238150 (P2003-p燦殺

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 木方 宏和
岐阜県大垣市赤坂町2093番地 河合石灰工
業株式会社内

Fターム(参考) 4G019 GA04
4G076 AA02 AA10 AA19 AB06 AB18
AC06 BA43 BB02 BB05 BC08
CA08 CA12 CA25 CA27 CA40
DA01 DA30 FA08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.